



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C07D 233/54, A61K 7/13		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/48875 (43) Date de publication internationale: 30 septembre 1999 (30.09.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00576</p> <p>(22) Date de dépôt international: 15 mars 1999 (15.03.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/03457 20 mars 1998 (20.03.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): GENET, Alain [FR/FR]; 9, rue des Coquelicots, F-93600 Aulnay-sous-Bois (FR). LAGRANGE, Alain [FR/FR]; 5, rue de Montry, F-77770 Coupvray (FR).</p> <p>(74) Mandataire: GOULARD, Sophie; L'OREAL – DPI, 6, rue Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Titre: NOVEL CATIONIC COMPOUNDS, THEIR USE AS COUPLING AGENTS FOR OXIDATION DYEING OF KERATINOUS FIBRES, DYEING COMPOSITIONS AND DYEING METHODS</p> <p>(54) Titre: NOUVEAUX COMPOSES CATIONIQUES, LEUR UTILISATION COMME COUPLEURS POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES ET PROCEDES DE TEINTURE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns novel di-benzene compounds comprising at least one cationic group Z, Z being selected among quaternized aliphatic chains, aliphatic chains comprising at least a quaternized saturated cycle, and aliphatic chains comprising at least a quaternized unsaturated cycle, their use as coupling agents in oxidation dyeing of keratinous fibres, dyeing compositions containing same and oxidation dyeing methods using same.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>L'invention a pour objet de nouveaux composés di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de coupleurs pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en oeuvre.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lithuanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LJ	Lichtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**NOUVEAUX COMPOSES CATIONIQUES, LEUR UTILISATION COMME
COUPLEURS POUR LA TEINTURE D'OXYDATION DES FIBRES
KERATINIQUES, COMPOSITIONS TINCTORIALES
ET PROCEDES DE TEINTURE**

5

L'invention a pour objet de nouveaux composés di-benzéniques comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, leur utilisation à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, les compositions tinctoriales les contenant, ainsi que les procédés de teinture d'oxydation les mettant en œuvre.

Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylenediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques tels que des dérivés de diaminopyrazole, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.

La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

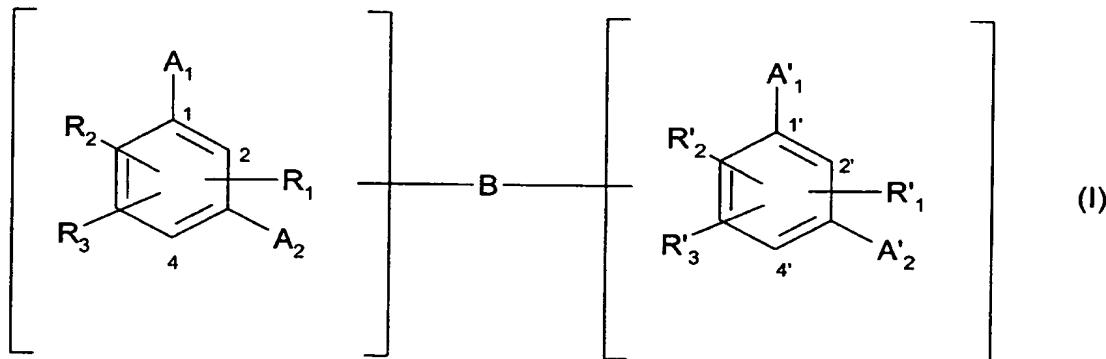
Il a déjà été proposé, notamment dans la demande de brevet FR-A-2 520 358, d'utiliser certains dérivés cationiques de méta-phénylenediamines, à savoir plus précisément certaines méta-phénylenediamines monosubstituées par une chaîne aliphatique quaternisée, pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques dans des nuances intenses. Toutefois, l'utilisation des méta-phénylenediamines décrites dans cette demande de brevet antérieur ne permet pas d'obtenir une riche palette de couleurs et, de plus, les colorations obtenues ne donnent pas toujours entière satisfaction du point de vue de leur résistance vis à vis des diverses agressions que peuvent subir les cheveux (action de la lumière, de la transpiration, des shampooings, etc...).

Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir, de façon totalement inattendue et surprenante, que des composés di-benzéniques de formule (I) ci-après définie, comportant au moins un groupement cationique Z, Z étant choisi parmi des chaînes aliphatiques quaternisées, des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle saturé quaternisé, et des chaînes aliphatiques comportant au moins un cycle insaturé quaternisé, non seulement conviennent pour une utilisation comme coupleur pour la teinture d'oxydation, mais en outre

qu'ils permettent d'obtenir des compositions tinctoriales conduisant à des colorations puissantes, dans une très large palette de nuances, et présentant d'excellentes propriétés de résistances aux différents traitements que peuvent subir les fibres kératiniques. Enfin, ces composés s'avèrent être aisément synthétisables.

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

L'invention a donc pour premier objet de nouveaux composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;
- R₁, R₂, R₃, R'₁, R'₂ et R'₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un groupe -CO-Z ; un groupe -CO-OZ ; un radical alkyl(C₁-C₆)

carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆ ou SR₆ ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocabamyle, formyle, un groupe -CO-Z ou par un groupe -CO-OZ ;

- R₆ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ;

un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, et parmi les groupes Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

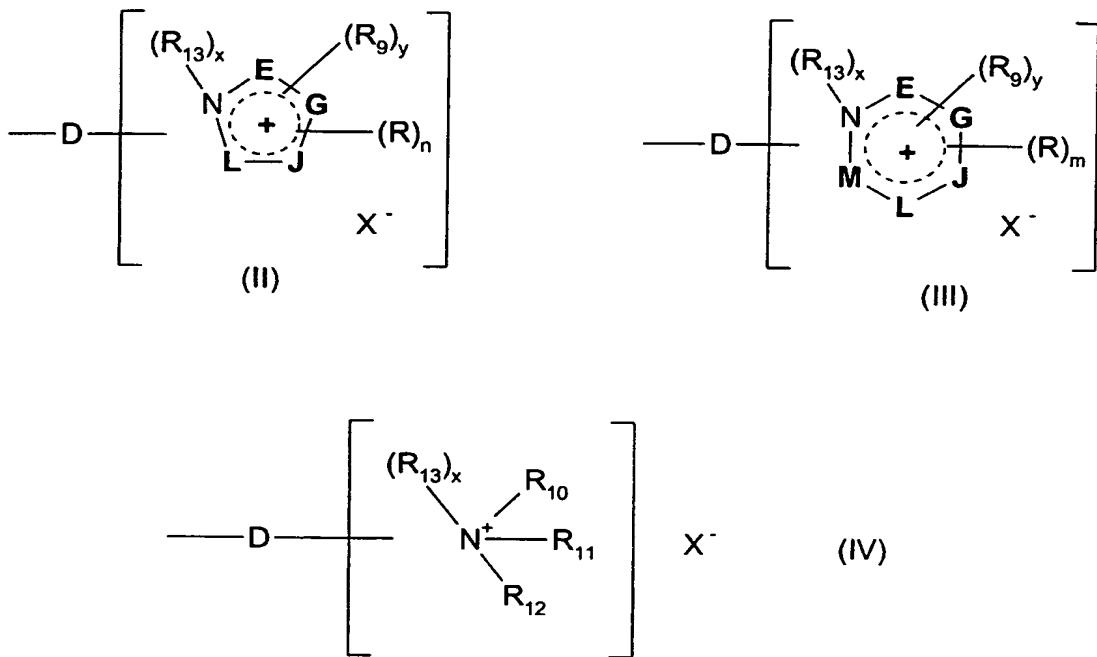
- A₁ représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;
- A'₁ représente un groupement -NR'₄R'₅ ou un radical hydroxyle ;
- A₂ représente un groupement -NR₇R₈ ou un radical hydroxyle ;
- A'₂ représente un groupement -NR'₇R'₈ ou un radical hydroxyle ;

• R₄, R₅, R₇, R₈, R'₄, R'₅, R'₇, et R'₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en

C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆, polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupe Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

un et un seul des radicaux R₄, R₅, R₇, R₈, et/ou un et un seul des radicaux R'₄, R'₅, R'₇ et R'₈ peut également représenter un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical formyle ; un radical trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical thiocarbamyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupe -CO-Z ou un groupe -CO-OZ ;

• Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :



5

dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhyde, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un

radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupement NHR" ou NR"R"" dans lesquels R" et R"", identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ou un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ;

lorsque n est supérieur ou égal à 2, deux des radicaux R adjacents peuvent également former ensemble un cycle insaturé à 5 ou 6 chaînons, carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

10

- R₉ représente un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle ;

15

- R₁₀, R₁₁ et R₁₂, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₁₀, R₁₁ et R₁₂ peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes tel que par exemple un cycle pyrrolidine, un cycle pipéridine, un cycle pipérazine ou un cycle morpholine, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆,

20

25

30

5 un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;

- R₁₃ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;
- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :
 - dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
 - lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
 - lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,
 - y ne peut prendre la valeur 1 que :
 - 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R₉ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien

2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R₉ est fixé ;

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :

- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,

- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R₉ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;

- dans les groupements cationiques de formule (IV) :

- lorsque x = 0, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R₁₀ à R₁₂,

- lorsque x = 1, alors deux des radicaux R₁₀ à R₁₂ forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison B est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

• X ⁻ représente un anion monovalent ou divalent et est de préférence choisi parmi un atome d'halogène tel que le chlore, le brome, le fluor ou l'iode, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C₁-C₆)sulfate tel que par exemple un méthylsulfate ou un éthylsulfate ;

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à 1.

25

Comme indiqué précédemment, les colorations obtenues avec la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention sont puissantes et permettent d'atteindre des nuances dans une très large palette de couleurs. Elles présentent de plus d'excellentes propriétés de résistance vis à vis de l'action des différents agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements). Ces propriétés sont particulièrement

remarquables notamment en ce qui concerne la résistance des colorations obtenues vis à vis de l'action de la lumière, des lavages, de l'ondulation permanente et de la transpiration.

5 Dans la formule (I) ci-dessus les radicaux alkyle et alcoxy peuvent être linéaires ou ramifiés.

Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyrrolique, imidazolique, 10 pyrazolique, oxazolique, thiazolique, triazolique, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, benzimidazolidinium, et benzopyrimidinium.

15 Parmi les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) ci-dessus, on peut notamment citer à titre d'exemple les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique, triazinique, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, quinolinium, et tetrahydroquinolinium.

20 Parmi les composés de formule (I) ci-dessus, on peut notamment citer :

- le dichlorure de 1,4-bis-1-[3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-i um]-butane, monohydrate ;
- le chlorure de 1,3-bis-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-i um ;
- le chlorure de 3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-[(3-hydroxy-4-méthyl-25 phénylcaramoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-i um ;
- le dichlorure de 1,4-bis-{3-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcaramoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butane ;
- le dichlorure de 1,4-bis-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-piperazin-1,4-di-i um ;
- 30 - le dichlorure de 1,4-bis-{3-[2-(2,4diamino-phényle)-éthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butane ;

- le dichlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-4-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcaramoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-ium ;
- le dibromure de 1,4-bis-{3-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane ;

5 - le dichlorure de 1,4-bis-{3-[(2,4dihydroxy-phénylcaramoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium}-butane ;

- le chlorure de 3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-[(2,4dihydroxy-phénylcaramoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-ium ;
- le bromure, chlorure de 4-[2-(2,4-dihydroxy-phényl)-2-oxo-éthyl]-1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-ium ;

10 - le dibromure de 1,3-bis-{[2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-ammonium}-propane ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent être facilement obtenus, selon des méthodes bien connues de l'état de la technique, par exemple par réduction des composés nitrés cationiques correspondants (méta-nitranilines cationiques ou méta-nitrophénols cationiques).

20 Cette étape de réduction, (obtention d'une amine aromatique primaire), suivie ou non d'une salification, est en général, par commodité, la dernière étape de la synthèse.

Cette réduction peut intervenir plus tôt dans la suite des réactions conduisant à

25 la préparation des composés de formule (I), et selon des procédés bien connus il faut alors "protéger" l'amine primaire créée (par exemple par une étape d'acétylation, de benzènesulfonation, etc...), faire ensuite la ou les substitutions ou modifications désirées (y compris la quaternisation) et terminer par la "déprotection" (en général en milieu acide) de la fonction amine.

De même la fonction phénolique peut être protégée selon des procédés bien connus par un radical benzyle ("déprotection" par réduction catalytique) ou par un radical acétyle ou mésyle ("déprotection" en milieu acide).

5 Lorsque la synthèse est terminée, les composés de formule (I) conformes à l'invention peuvent, le cas échéant, être récupérés par des méthodes bien connues de l'état de la technique telles que la cristallisation ou la distillation.

10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation des composés de formule (I) conformes à l'invention à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

15 L'invention a également pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend à titre de coupleur, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un composé de formule (I) conforme à l'invention.

20 Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention et/ou le ou leurs sels d'addition avec un acide représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

25 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la composition tinctoriale renferme en outre une ou plusieurs bases d'oxydation qui peut être choisie parmi les bases d'oxydation classiquement utilisées en teinture d'oxydation et parmi lesquelles on peut notamment citer les paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols et les
30 bases hétérocycliques.

Parmi les paraphénylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl 5 paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl 10 paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) 15 paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les paraphénylènediamines citées ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy 25 paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines, on peut plus particulièrement citer à titre 30 d'exemple, le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino

propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) téraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) 5 N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les para-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 10 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les ortho-aminophénols, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

20 Parmi les bases hétérocycliques, on peut plus particulièrement citer à titre d'exemple, les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques et les dérivés pyrazoliques.

Lorsqu'elles sont utilisées, ces bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et 25 encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer, en plus du ou des composés de formule (I) ci-dessus, un ou plusieurs coupleurs additionnels pouvant être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique 30 en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les

coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, les dérivés pyridiniques et les pyrazolones, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 5 Ces coupleurs sont plus particulièrement choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxy benzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-(β -hydroxyéthyoxy) benzène, le 2-amino 4-(β -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène,
- 10 le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' α -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, la 2,6-dihydroxy 4-méthyl pyridine, le 1-H 3-méthyl pyrazole 5-one, le 1-phényl 3-méthyl pyrazole 5-one, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 15 Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (composés de formule (I), bases d'oxydation et coupleurs additionnels) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les tartrates, les lactates et les acétates.

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols inférieurs en C₁-C₄, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol,

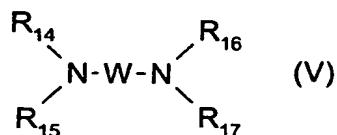
ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12 environ, et de préférence entre 5 et 11 environ. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, l'acide sulfurique, les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :



dans laquelle W est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C₁-C₆ ; R₁₄, R₁₅, R₁₆ et R₁₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₆ ou hydroxyalkyle en C₁-C₆.

Les compositions de teinture d'oxydation conformes à l'invention peuvent également renfermer au moins un colorant direct, notamment pour modifier les nuances ou les enrichir en reflets.

- 5 La composition tinctoriale conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwittérioniques ou leurs
- 10 mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des agents filmogènes, des céramides, des agents conservateurs,
- 15 des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition de teinture d'oxydation conforme à l'invention ne soient pas, ou实质iellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en œuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement.

Selon une forme de mise en œuvre préférée du procédé de teinture de l'invention, on mélange de préférence, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche.

L'agent oxydant peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence entre 3 et 12 environ, et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

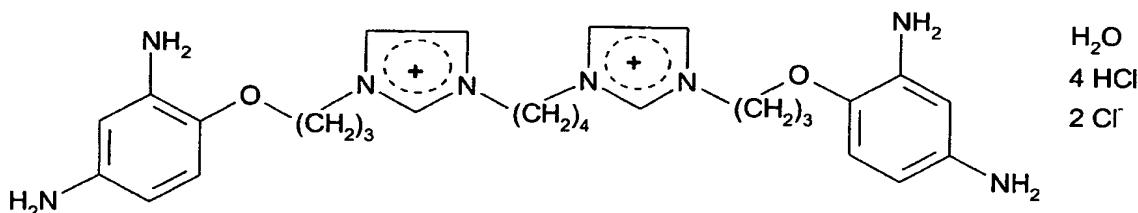
- 5 La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
- 10 Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être
- 15 équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant
20 en limiter la portée.

EXEMPLE DE PREPARATION

Synthèse du dichlorure de 1,4-bis-1-[3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iوم]-butane, tétrachlorhydrate, monohydrate

5



10 a) Préparation de synthèse du N-[2-(3-chloro-propoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide

Sous agitation on a chauffé à 30-35°C un mélange de 186,5 g (0,94 mole) de N-(2-hydroxy-5-nitro-phényl)-acétamide et de 142,7 g (1,03 mole) de carbonate de potassium dans 570 ml de diméthylformamide; puis on a ajouté 444,0 g
15 (2,82 moles) de 1-bromo-3-chloro-propane et continué de chauffer à 40°C pendant 7 heures (suspension orangée).

On a versé le mélange réactionnel dans 3 litres d'eau glacée, essoré le précipité cristallisé, réempaté dans l'eau puis dans l'alcool isopropylique et séché sous vide à 40°C sur anhydride phosphorique.

20 Après purification par recristallisation de l'isobutanol au reflux, on a obtenu 203,0 g de cristaux beiges qui ont fondu à 134°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour C₁₁H₁₃N₂O₄Cl était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	48,45	4,81	10,27	23,47	13,00
Trouvé	48,58	4,79	10,25	23,50	13,20

b) Quaternisation du N-[2-(3-chloro-propoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide

On a chauffé au reflux pendant 15 heures 43,6 g (0,16 mole) de N-[2-(3-chloro-propoxy)-5-nitro-phényl]-acétamide obtenu ci-dessus à l'étape précédente et 5 15,2 g (0,08 mole) de 1,4-di-imidazol-1-yl-butane dans 130 ml de 2-méthyl-1-propanol.

On a refroidi à température ambiante, décanté le précipité huileux et repris dans de l'éthanol absolu jusqu'à cristallisation.

Après essorage, recristallisation dans l'éthanol à 96° au reflux et séchage à 10 40°C sur potasse on a obtenu 28,0 g de cristaux jaune pâle qui ont fondu à 135°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{32}H_{40}N_8O_8Cl_2 + 2H_2O$ était :

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	49,81	5,75	14,52	20,73	9,19
Trouvé	49,39	5,84	14,48	20,53	9,10

15

c) Préparation du dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2-acétamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iun}-butane

Dans un hydrogénéateur on a placé 27,5 g (0,0356 mole) du composé obtenu 20 ci-dessus à l'étape précédente, 7 g de palladium à 5% sur charbon (contenant 50% d'eau), 150 ml d'éthanol 96° et 150 ml d'eau.

La réduction s'est faite en une 1/2 heure sous une pression d'hydrogène d'environ 8 bars et à une température qui a progressivement été portée à 75°C.

Après filtration du catalyseur sous azote, on a évaporé le filtrat à sec sous 25 pression réduite.

Le composé cristallisé obtenu a été purifié par recristallisation d'un mélange éthanol/eau au reflux.

On a obtenu 21,8 g de cristaux blanc cassé qui ont fondu à 106-108°C (Kofler).

d) Désacétylation du dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2-acétamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iun}-butane

On a chauffé pendant une heure au bain-marie bouillant une solution de 20,2 g
5 (0,0299 mole) de dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2-acétamino-4-amino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iun}-butane obtenu ci-dessus à l'étape précédente dans 40 ml d'acide chlorhydrique aqueux à 36%.

On a refroidi le mélange réactionnel dans un bain de glace, dilué avec 80 ml d'éthanol absolu, essoré, lavé à l'éthanol absolu et séché à 45°C sous vide et
10 sur potasse.

On a obtenu 18,0 g de cristaux blancs de dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iun}-butane, tétrachlorhydrate, monohydrate qui ont fondu avec décomposition à plus de 260°C (Kofler) et dont l'analyse élémentaire calculée pour $C_{28}H_{44}N_8O_2Cl_6 + H_2O$ était :

15

%	C	H	N	O	Cl
Calculé	44,52	6,14	14,83	6,35	28,16
Trouvé	44,45	6,31	14,49	6,86	28,49

20

25

EXEMPLES D'APPLICATION

EXEMPLES 1 et 2 DE TEINTURE EN MILIEU BASIQUE

5

On a préparé les compositions tinctoriales suivantes (teneurs en grammes) :

EXAMPLE	1	2
Dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-iun}-butane, tétrachlorhydrate, monohydrate (Composé de formule (I))	1,13	1,13
Paraphénylenediamine (Base d'oxydation)	0,324	-
Para-aminophénol (Base d'oxydation)	-	0,327
Support de teinture commun	(*)	(*)
Eau déminéralisée q.s.p.	100 g	100 g

10 (*) Support de teinture commun :

- Alcool éthylique à 96°	18	g
- Métabisulfite de sodium en solution aqueuse à 35%	0,68	g
15 - Sel pentasodique de l'acide diéthylènetriaminopentacétique	1,1	g
- Ammoniaque à 20%	10,0	g
- Eau déminéralisée qs	100	g

20 Au moment de l'emploi, on a mélangé poids pour poids chacune des compositions tinctoriales ci-dessus avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 20 volumes (6 % en poids) de pH 3.

Le mélange obtenu a été appliqué sur des mèches de cheveux gris, naturels ou permanentés, à 90 % de blancs pendant 30 minutes. Les mèches ont ensuite

été rincés, lavés avec un shampooing standard, rincées à nouveau puis séchées.

Les nuances obtenues figurent dans le tableau ci-après :

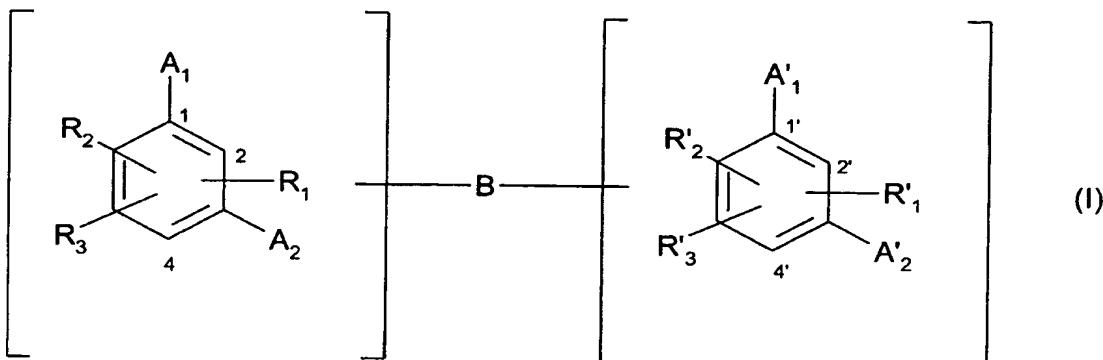
5

EXEMPLE	pH de teinture	Nuance obtenue
1	$10 \pm 0,2$	Châtain clair bleu mat
2	$10 \pm 0,2$	Châtain clair rouge cendré

REVENDICATIONS

1. Composés de formule (I) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :

5



dans laquelle :

10

- B est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C₁-C₆ ;
- R₁, R₂, R₃, R'₁, R'₂ et R'₃, qui peuvent être identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un groupement Z ; un groupe -CO-Z ; un groupe -CO-OZ ; un radical alkyl(C₁-C₆) carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)

20

25

carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆) sulfonyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle(C₁-C₆) ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle(C₁-C₆) ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyano ; un groupement OR₆ ou SR₆ ; ou un groupe amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-Z-aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆) carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, aminosulfonyle, N-Z-aminosulfonyle, N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle, thiocarbamyle, formyle, un groupe -CO-Z ou par un groupe -CO-OZ ;

- R₆ désigne un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un groupement Z ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical

alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) ; un radical aminoalkyle en (C₁-C₆) dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle(C₁-C₆), monohydroxyalkyle(C₁-C₆), polyhydroxyalkyle(C₂-C₆), alkyl(C₁-C₆)carbonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle, N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, thiocarbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, et parmi les groupes Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

10

- A₁ représente un groupement -NR₄R₅ ou un radical hydroxyle ;
- A'₁ représente un groupement -NR'₄R'₅ ou un radical hydroxyle ;
- A₂ représente un groupement -NR₇R₈ ou un radical hydroxyle ;
- A'₂ représente un groupement -NR'₇R'₈ ou un radical hydroxyle ;

15

- R₄, R₅, R₇, R₈, R'₄, R'₅, R'₇, et R'₈, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ; un groupement Z ; un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical thiocarbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-Z-aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est substituée par un ou deux radicaux identiques ou différents choisis parmi les radicaux alkyle, monohydroxyalkyle en C₁-C₆,

polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ou N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle, alkyl(C₁-C₆)sulfonyle, formyle, trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle, alkyl(C₁-C₆)carboxy, thiocarbamyle, ou par un groupe Z, -CO-Z, ou -CO-OZ ;

5

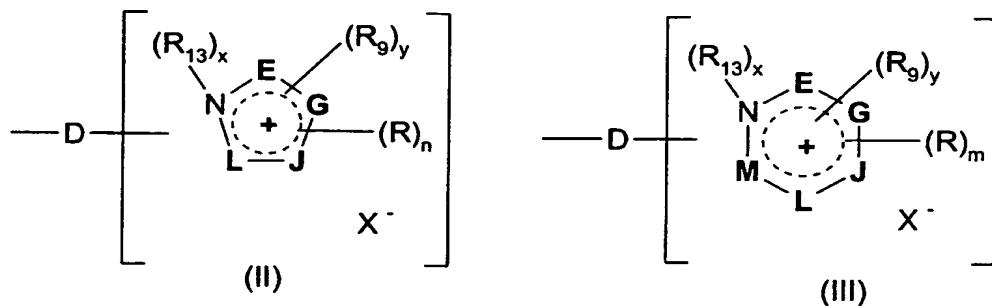
un et un seul des radicaux R₄, R₅, R₇, R₈, et/ou un et un seul des radicaux R'₄, R'₅, R'₇ et R'₈ peut également représenter un radical alkyl(C₁-C₆)carboxy ; un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical formyle ; un radical trifluoroalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminoalkyl(C₁-C₆)carbonyle ; un radical carbamyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)carbamyle ; un radical thiocarbamyle ; un radical aminosulfonyle ; un radical N-Z-aminosulfonyle ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical N,N-dialkyl(C₁-C₆)aminosulfonyle ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un groupe -CO-Z ou un groupe -CO-OZ ;

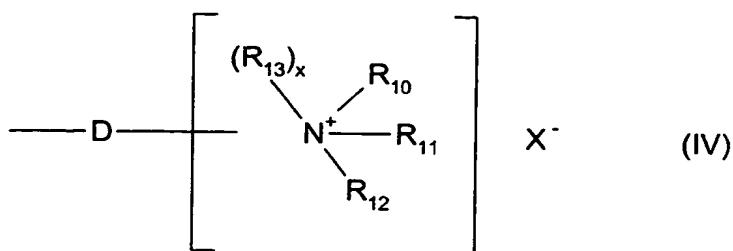
10

15

20

- Z est choisi parmi les groupements cationiques insaturés de formules (II) et (III) suivantes, et les groupements cationiques saturés de formule (IV) suivante :





dans lesquelles :

- D est un bras de liaison qui représente une chaîne alkyle comportant de préférence de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et pouvant être substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
- les sommets E, G, J, L et M, identiques ou différents, représentent un atome de carbone, d'oxygène, de soufre ou d'azote ;
- n est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement ;
- m est un nombre entier compris entre 0 et 5 inclusivement ;
- les radicaux R, identiques ou différents, représentent un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 , un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C_1-C_6 , un radical alcoxy en C_1-C_6 , un radical trialkyl(C_1-C_6)silanealkyle en C_1-C_6 , un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical alkylcarbonyle en C_1-C_6 , un radical thio, un radical thioalkyle en C_1-C_6 , un radical alkyl(C_1-C_6)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C_1-C_6)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C_1-C_6)sulfonyle ; un groupement NHR'' ou $NR''R'''$ dans lesquels R'' et R''' , identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C_1-C_6 , un radical monohydroxyalkyle en C_1-C_6 ou un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_6 ;

lorsque n est supérieur ou égal à 2, deux des radicaux R adjacents peuvent également former ensemble un cycle insaturé à 5 ou 6 chaînons, carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes ;

5 • R₉ représente un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical carbamylalkyle C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆, un radical benzyle ;

10 • R₁₀, R₁₁ et R₁₂, identiques ou différents, représentent un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical alcoxy(C₁-C₆)alkyle en C₁-C₆, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical aryle, un radical benzyle, un radical amidoalkyle en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ou un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle, ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; deux des radicaux R₁₀, R₁₁ et R₁₂ peuvent également former ensemble, avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés, un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons carboné ou contenant un ou plusieurs hétéroatomes, ledit cycle pouvant être ou non substitué par un atome d'halogène, un radical hydroxyle, un radical alkyle en C₁-C₆, un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆, un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆, un radical nitro, un radical cyano, un radical cyanoalkyle en C₁-C₆, un radical alcoxy en C₁-C₆, un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆, un radical amido, un radical aldéhydo, un radical carboxyle, un radical cétoalkyle en C₁-C₆, un radical thio, un radical thioalkyle en C₁-C₆, un radical alkyl(C₁-C₆)thio, un radical amino, un radical amino protégé par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ;

20 •

25 •

30 •

- R₁₃ représente un radical alkyle en C₁-C₆ ; un radical monohydroxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical polyhydroxyalkyle en C₂-C₆ ; un radical aryle ; un radical benzyle ; un radical aminoalkyle en C₁-C₆, un radical aminoalkyle en C₁-C₆ dont l'amine est protégée par un radical alkyl(C₁-C₆)carbonyle, carbamyle ou alkyl(C₁-C₆)sulfonyle ; un radical carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical cyanoalkyle en C₁-C₆ ; un radical carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical trifluoroalkyle en C₁-C₆ ; un radical trialkyl(C₁-C₆)silanealkyle en C₁-C₆ ; un radical sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)carboxyalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfinylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)sulfonylalkyle en C₁-C₆ ; un radical alkyl(C₁-C₆)cétoalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)carbamylalkyle en C₁-C₆ ; un radical N-alkyl(C₁-C₆)sulfonamidoalkyle en C₁-C₆ ;

5

- x et y sont des nombres entiers égaux à 0 ou 1 ; avec les conditions suivantes :

10

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (II) :
- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J ou L,

15

- y ne peut prendre la valeur 1 que :
- 1) lorsque les sommets E, G, J et L représentent simultanément un atome de carbone, et que le radical R₉ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ; ou bien
- 2) lorsqu'au moins un des sommets E, G, J et L représente un atome d'azote sur lequel le radical R₉ est fixé ;

20

- dans les groupements cationiques insaturés de formule (III) :
- lorsque x = 0, le bras de liaison D est rattaché à l'atome d'azote,
- lorsque x = 1, le bras de liaison D est rattaché à l'un des sommets E, G, J, L ou M,

25

30

- y ne peut prendre la valeur 1 que lorsqu'au moins un des sommets E, G, J, L et M représente un atome divalent, et que le radical R₉ est porté par l'atome d'azote du cycle insaturé ;
- dans les groupements cationiques de formule (IV) :
 - lorsque x = 0, alors le bras de liaison est rattaché à l'atome d'azote portant les radicaux R₁₀ à R₁₂,
 - lorsque x = 1, alors deux des radicaux R₁₀ à R₁₂ forment conjointement avec l'atome d'azote auquel ils sont rattachés un cycle saturé à 5 ou 6 chaînons tel que défini précédemment, et le bras de liaison B est porté par un atome de carbone dudit cycle saturé ;

• X⁻ représente un anion monovalent ou divalent ;

étant entendu que le nombre de groupement cationique Z est au moins égal à
15 1.

2. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (II) sont choisis parmi les cycles pyrrolique, imidazolique, pyrazolique, oxazolique, thiazolique, triazolique,
20 pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, benzoimidazolinium, benzoxazolinium, benzothiazolinium, indolinium, indolidinium, isoindolinium, indazolinium, benzotriazolinium, benzoimidazolidinium, et benzopyrimidinium.

3. Composés selon la revendication 1, caractérisés par le fait que les cycles des groupements insaturés Z de formule (III) sont choisis parmi les cycles pyridinique, pyrimidinique, pyrazinique, oxazinique, triazinique, pyrazolopyrimidinium, pyrazolopyridinium, quinolinium, et tetrahydroquinolinium.

4. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes,
30 caractérisés par le fait que deux des radicaux R₁₀, R₁₁ et R₁₂ forment un cycle

pyrrolidinique, un cycle pipéridinique, un cycle pipérazinique ou un cycle morpholinique.

5. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait que X⁻ est choisi parmi un atome d'halogène, un hydroxyde, un hydrogènesulfate, ou un alkyl(C₁-C₆)sulfate.
6. Composés selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisés par le fait qu'ils sont choisis parmi :
 - 10 - le dichlorure de 1,4-bis-1-{3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-i um}-butane, monohydrate ;
 - le chlorure de 1,3-bis-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-3H-imidazol-1-i um ;
 - le chlorure de 3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-i um ;
 - 15 - le dichlorure de 1,4-bis-{3-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butane ;
 - le dichlorure de 1,4-bis-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1,4-diméthyl-piperazin-1,4-di-i um ;
 - le dichlorure de 1,4-bis-{3-[2-(2,4diamino-phényle)-éthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butane ;
 - 20 - le dichlorure de 1-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-4-[(3-hydroxy-4-méthyl-phénylcarbamoyl)-méthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-i um ;
 - le dibromure de 1,4-bis-{3-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butane ;
 - 25 - le dichlorure de 1,4-bis-{3-[(2,4dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-i um}-butane ;
 - le chlorure de 3-[3-(2,4-diamino-phénoxy)-propyl]-1-[(2,4dihydroxy-phénylcarbamoyl)-méthyl]-3H-imidazol-1-i um ;
 - le bromure, chlorure de 4-[2-(2,4-dihydroxy-phényle)-2-oxo-éthyl]-1-[2-(3-hydroxy-4-méthyl-phénylamino)-éthyl]-1,4-diméthyl-pipérazin-1,4-di-i um ;
 - 30 - le dibromure de 1,3-bis-{[2-(2,4-diamino-phénoxy)-éthyl]-diéthyl-ammonium}-

propane ;

et leurs sels d'addition avec un acide.

7. Utilisation des composés de formule (I) tels que définis à l'une quelconque
5 des revendications précédentes, à titre de coupleur pour la teinture d'oxydation
des fibres kératiniques, et en particulier des fibres humaines telles que les
cheveux.
8. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en
10 particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisée
par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins
un composé de formule (I) tel que défini à l'une quelconque des revendications
1 à 6, à titre de coupleur.
- 15 9. Composition selon la revendication 8, caractérisée par le fait que le ou les
composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total
de la composition tinctoriale.
10. Composition selon la revendication 9, caractérisée par le fait que le ou les
20 composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de
la composition tinctoriale.
11. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisée
par le fait qu'elle renferme un ou plusieurs bases d'oxydation choisies parmi les
25 paraphénylénediamines, les bis-phénylalkylénediamines, les para-
aminophénols, les ortho-aminophénols et les bases hétérocycliques.
12. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les
paraphénylénediamines sont choisies parmi la paraphénylénediamine, la
30 paratoluylénediamine, la 2-chloro paraphénylénediamine, la 2,3-diméthyl
paraphénylénediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylénediamine, la 2,6-diéthyl

paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl) 5 amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β -hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2- β -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β -hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β -hydroxyéthyl) 10 paraphénylènediamine, la N-(β , γ -dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2- β -hydroxyéthyloxy paraphénylènediamine, la 2- β -acétylaminoéthyloxy paraphénylènediamine, la N-(β -méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 13. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les bis-phénylalkylènediamines sont choisies parmi le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) 20 tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthyl-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

25 14. Composition selon la revendication 11, caractérisée par le fait que les para-aminophénols sont choisis parmi le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 30 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino

2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 11 à 14,
5 caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à
12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée par le fait que la ou les
bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la
10 composition tinctoriale.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 16, caractérisée
par le fait qu'elle renferme un coupleur additionnel choisi parmi les
métaphénylénediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les
15 coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

18. Composition selon la revendication 17, caractérisée par le fait que le ou les
coupleurs additionnels représentent de 0,0001 à 10 % en poids du poids total
de la composition tinctoriale.
20

19. Composition selon la revendication 18, caractérisée par le fait que le ou les
coupleurs additionnels représentent de 0,005 à 5 % en poids du poids total de
la composition tinctoriale.

25 20. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 19, caractérisée
par le fait que les sels d'addition avec un acide sont choisis parmi les
chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les citrates, les succinates, les
tartrates, les lactates et les acétates.

30 21. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 20, caractérisée
par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par

de l'eau ou par un mélange d'eau et d'eau moins un solvant organique choisi parmi les alcanols inférieurs en C₁-C₄, le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.

5 22. Composition selon l'une quelconque des revendications 8 à 21, caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.

10 23. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 8 à 22, et que l'on révèle la couleur à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon 15 séparée.

20 24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates, et les enzymes telles que les peroxydases et les oxydo-réductases à 2 électrons.

25 25. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 8 à 22 et un second compartiment renferme une composition oxydante.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte...
nal Application No
PCT/FR 99/00576

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D233/54 A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BE 616 439 A (BASF AG) 15 October 1962 see the whole document ---	1-25
X	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 30 August 1962 see the whole document ---	1-25
X	TONG L K J ET AL: "The Mechanism of Dye Formation in Color Photography. VII. Intermediate Bases in the Deamination of Quinonediimines" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 82, no. 8, 25 April 1960, pages 1988-1996, XP002060566 DC US * page 1988; table 1, compound no. 1* see page 1994, column 1, paragraph 5 --- -/-	1-25

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
7 June 1999	14/06/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentdaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Chouly, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internatinal Application No PCT/FR 99/00576
--

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 June 1993 see the whole document ----	1-25
A	DE 12 92 784 B (HENKEL & CIE GMBH) 17 April 1969 * the whole document; in particular, column 7- column 8, example 2 *	1-25
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 January 1995 see the whole document ----	1-25
A	FR 1 391 675 A (L'ORÉAL) 23 June 1965 see the whole document ----	1-25
A	FR 2 520 358 A (L'OREAL) 29 July 1983 cited in the application see claims -----	1-25
P,A	FR 2 766 178 A (L'OREAL) 22 January 1999 see claims -----	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00576

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
BE 616439	A	NONE			
DE 1135589	B	NONE			
EP 0544400	A 02-06-1993	US 5139532 A		18-08-1992	
		CA 2080412 A		28-05-1993	
		DE 69209011 D		18-04-1996	
		DE 69209011 T		07-11-1996	
		ES 2085574 T		01-06-1996	
		US 5198584 A		30-03-1993	
DE 1292784	B	GB 909700 A			
		LU 36853 A			
		NL 122875 C			
		NL 236431 A			
		US 3100739 A		13-08-1963	
WO 9501772	A 19-01-1995	AU 687849 B		05-03-1998	
		AU 7344894 A		06-02-1995	
		CA 2142091 A		19-01-1995	
		CN 1111444 A		08-11-1995	
		EP 0658095 A		21-06-1995	
		JP 8501322 T		13-02-1996	
		MX 9405076 A		31-01-1995	
		US 5733343 A		31-03-1998	
FR 1391675	A 23-06-1965	BE 642008 A		30-06-1964	
		CH 426876 A			
		CH 427150 A			
		DE 1492066 A		23-07-1970	
		DE 1794332 A		10-02-1972	
		FR 87902 E		20-01-1967	
		GB 1053535 A			
		NL 126022 C			
		NL 302452 A			
		US 3442895 A		06-05-1969	
		US 3467483 A		16-09-1969	
		US 3528972 A		15-09-1970	
FR 2520358	A 29-07-1983	LU 83900 A		02-09-1983	
		LU 84391 A		24-04-1984	
		AT 387212 B		27-12-1988	
		AT 22083 A		15-05-1988	
		AU 556627 B		13-11-1986	
		AU 1076283 A		04-08-1983	
		AU 6683286 A		16-04-1987	
		BE 895697 A		25-07-1983	
		CA 1191849 A		13-08-1985	
		CH 661501 A		31-07-1987	
		DE 3302534 A		04-08-1983	
		GB 2113685 A, B		10-08-1983	
		GB 2129022 A, B		10-05-1984	
		JP 58164553 A		29-09-1983	
		NL 8300267 A		16-08-1983	
		US 4888025 A		19-12-1989	
FR 2766178	A 22-01-1999	AU 8735598 A		10-02-1999	
		WO 9903836 A		28-01-1999	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demr Internationale No
PCT/FR 99/00576

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C07D233/54 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C07D A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BE 616 439 A (BASF AG) 15 octobre 1962 voir le document en entier ---	1-25
X	DE 11 35 589 B (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 30 août 1962 voir le document en entier ---	1-25
X	TONG L K J ET AL: "The Mechanism of Dye Formation in Color Photography. VII. Intermediate Bases in the Deamination of Quinonediimines" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 82, no. 8, 25 avril 1960, pages 1988-1996, XP002060566 DC US * page 1988; tableau 1, composé no. 1 * voir page 1994, colonne 1, alinéa 5 ---	1-25
	-/-	

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

7 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Chouly, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem:	Internationale No
	PCT/FR 99/00576

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 544 400 A (BRISTOL MYERS CO) 2 juin 1993 voir le document en entier ---	1-25
A	DE 12 92 784 B (HENKEL & CIE GMBH) 17 avril 1969 * le document en entier; en particulier, colonne 7 - colonne 8, exemple 2 *	1-25
A	WO 95 01772 A (CIBA GEIGY AG ;MOECKLI PETER (CH)) 19 janvier 1995 voir le document en entier ---	1-25
A	FR 1 391 675 A (L'ORÉAL) 23 juin 1965 voir le document en entier ---	1-25
A	FR 2 520 358 A (L'OREAL) 29 juillet 1983 cité dans la demande voir revendications ----	1-25
P,A	FR 2 766 178 A (L'OREAL) 22 janvier 1999 voir revendications -----	1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No
PCT/FR 99/00576

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
BE 616439 A		AUCUN	
DE 1135589 B		AUCUN	
EP 0544400 A	02-06-1993	US 5139532 A CA 2080412 A DE 69209011 D DE 69209011 T ES 2085574 T US 5198584 A	18-08-1992 28-05-1993 18-04-1996 07-11-1996 01-06-1996 30-03-1993
DE 1292784 B		GB 909700 A LU 36853 A NL 122875 C NL 236431 A US 3100739 A	13-08-1963
WO 9501772 A	19-01-1995	AU 687849 B AU 7344894 A CA 2142091 A CN 1111444 A EP 0658095 A JP 8501322 T MX 9405076 A US 5733343 A	05-03-1998 06-02-1995 19-01-1995 08-11-1995 21-06-1995 13-02-1996 31-01-1995 31-03-1998
FR 1391675 A	23-06-1965	BE 642008 A CH 426876 A CH 427150 A DE 1492066 A DE 1794332 A FR 87902 E GB 1053535 A NL 126022 C NL 302452 A US 3442895 A US 3467483 A US 3528972 A	30-06-1964 23-07-1970 10-02-1972 20-01-1967 06-05-1969 16-09-1969 15-09-1970
FR 2520358 A	29-07-1983	LU 83900 A LU 84391 A AT 387212 B AT 22083 A AU 556627 B AU 1076283 A AU 6683286 A BE 895697 A CA 1191849 A CH 661501 A DE 3302534 A GB 2113685 A,B GB 2129022 A,B JP 58164553 A NL 8300267 A US 4888025 A	02-09-1983 24-04-1984 27-12-1988 15-05-1988 13-11-1986 04-08-1983 16-04-1987 25-07-1983 13-08-1985 31-07-1987 04-08-1983 10-08-1983 10-05-1984 29-09-1983 16-08-1983 19-12-1989
FR 2766178 A	22-01-1999	AU 8735598 A WO 9903836 A	10-02-1999 28-01-1999